

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

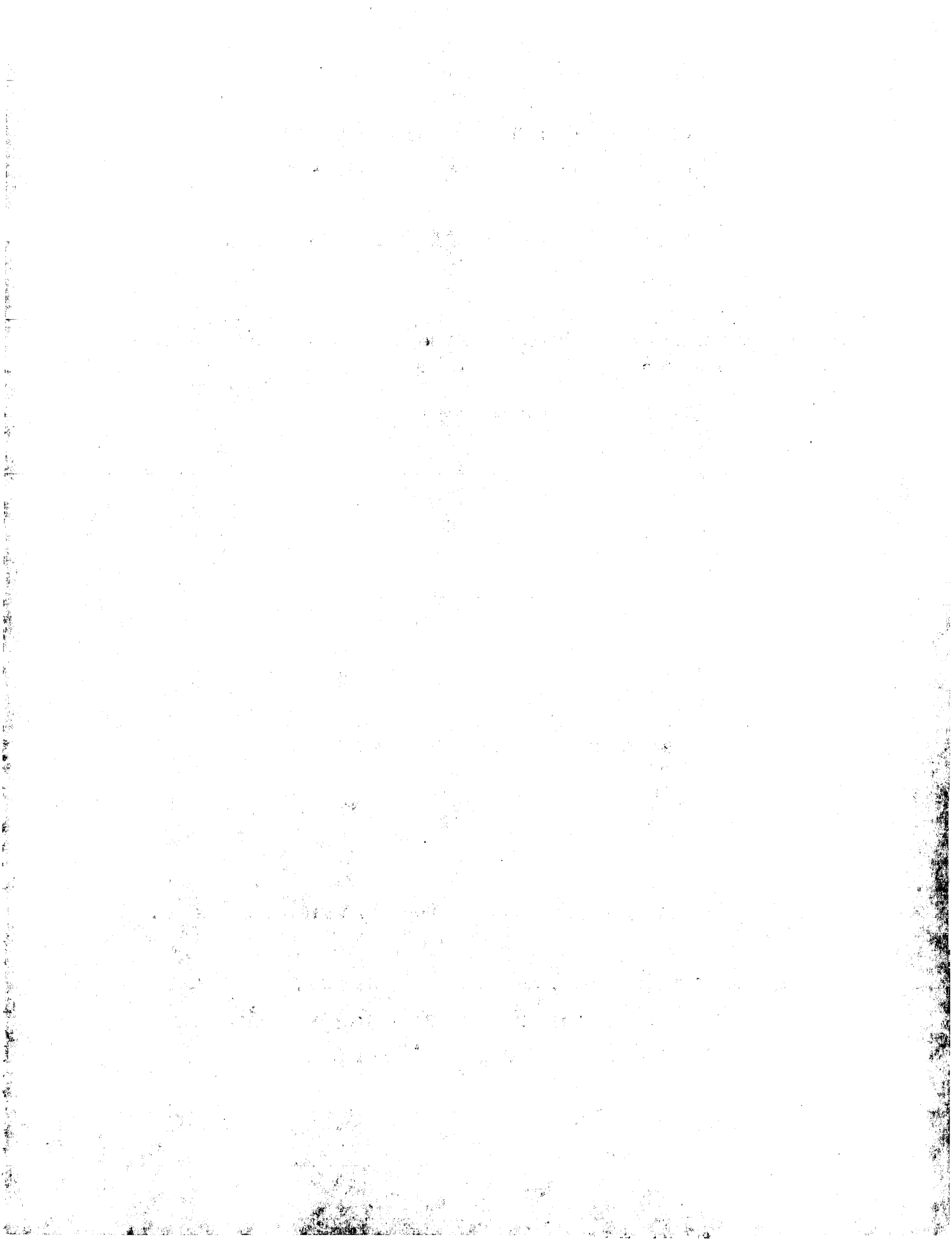
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



French Patent No. 2,720,956 A1

---

Translated from French by the Ralph McElroy Translation Co.,  
Custom Division, P. O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA

Code: 897-47429  
Ref. No.: JAY-19-T6

FRENCH REPUBLIC  
NATIONAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL PROPERTY  
PARIS

FRENCH PATENT NO. 2,720,956 A1

Int. Cl.<sup>5</sup>: B 01 J 23/54  
C 07 C 11/02  
5/09

Application No.: 94 07046

Application Date: June 9, 1994

Date of Publication of the  
Application: December 15, 1995  
Bulletin 95/50

List of documents cited in the preliminary search report:  
Refer to the end of the present specifications.

HYDROGENATION CATALYST CONTAINING PALLADIUM, AT LEAST  
ONE ELEMENT OF GROUP IB AND AT LEAST ONE ALKALI METAL;  
AND CATALYTIC HYDROGENATION METHOD USING THIS CATALYST

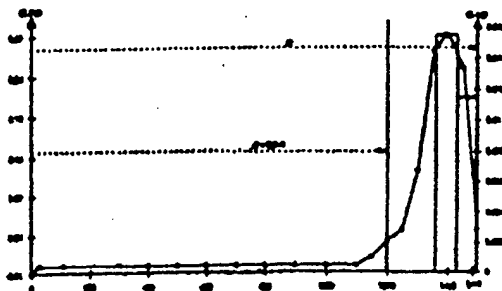
Applicant: Institut Francais du  
Petrole

Inventors:

Nguyen Thanh Canh  
Didillon Blaise  
Patrick Sarrazin and  
Charles Cameron

A supported catalyst is described which can be used notably in the hydrogenation in the gas phase of acetylenic compounds containing 2 or 3 carbon atoms into the corresponding ethylenic compounds. The catalyst contains palladium, at least one element of group IB, at least one alkali metal, and alumina, and it is characterized in that a proportion of at least 80% of the palladium and a proportion of at least 80% of the element of group IB are present in a volume at the periphery of the defined catalyst between a spherical or cylindrical surface with a radius  $r_1$  corresponding to the mean radius of the pellets or extruded articles of catalyst and a spherical or cylindrical surface with a radius  $r_2$  equal to at least  $0.8r_1$ .

The selective hydrogenation method in the gas phase of acetylenic hydrocarbons containing 2 or 3 carbon atoms using these catalysts is also described.



The invention relates to a novel supported catalyst that can be used notably in the selective hydrogenation in the gas phase of acetylenic hydrocarbons containing 2 or 3 carbon atoms into the corresponding ethylenic hydrocarbons. More specifically, it concerns a catalyst which can be regenerated and which is used for the selective hydrogenation of acetylenic compounds such as acetylene or propyne, respectively, into ethylene or into propylene in the gas phase.

Ethylene is a monomer used for the preparation of a large number of polymers. In general it is obtained by methods for the pyrolysis or the steam cracking of hydrocarbons. The ethylene so produced contains small quantities of acetylene (generally less than 3%) which have to be eliminated before use. The contents of acetylene in ethylene which are generally tolerated for its use in the manufacture of polymers are generally less than 10 ppm and usually less than 5 ppm.

One of the techniques used to eliminate the acetylene in the ethylene is to hydrogenate it selectively into ethylene in the presence of a palladium-based catalyst that is supported on a refractory support, such as alumina. The problem generally encountered with the monometallic catalyst (consisting only of palladium supported on alumina) is that, when the operating conditions are set so as to allow the total elimination of the acetylene, a part of the ethylene is also converted into ethane. In addition, these monometallic catalysts generally present relatively low stabilities because of the high level of formation of oligomers, which progressively cover the surface of the catalyst under the reaction conditions. This hydrocarbon deposit can certainly be eliminated by methods of controlled oxidation, but, in an industrial method, it is advantageous to have as long

as possible a duration of operation of the catalyst between two regeneration steps.

To improve the properties of the catalysts, the addition of promoters to the palladium has been described long ago. These additions can be, for example, silver (US-A-2,802,889), iron and silver (US-A-3,243,387).

These promoters can also be chosen from the alkali or alkaline-earth metals, such as lithium (US-A-3,325,556), potassium (European Application EP-A-124,744), or calcium (US-A-4,329,530).

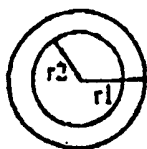
Both for the monometallic catalysts (catalysts based on palladium only) and for promoted catalysts (catalysts containing palladium and at least one other element), persons skilled in the art know that when palladium is concentrated on the surface of the pellets of said catalyst, its catalytic performances are clearly superior to those of a catalyst with the same formula where the palladium is distributed homogeneously in the catalyst pellets. For example, in the case of the use of the bimetallic palladium-silver formulas, it has been discovered that when the palladium was located at the periphery of the pellets of the catalyst and when the silver was distributed homogeneously there, this [distribution] imparted better properties to said catalysts (US-A-4,404,124), notably a reduction in the formation of ethane and of oligomerization products.

Moreover, there is the known Japanese Patent Application JP-A-04,108,540, which describes catalysts for the selective hydrogenation in the liquid phase of 1,3-butadiene in which the silver is precipitated and supported at the surface of the palladium. In these catalysts, the support consists of alumina

with a relatively high specific surface area, and the ratio by weight of Ag:Pd is 0.3-5.0, preferably 0.5-3.0.

It has now been discovered surprisingly that it is possible advantageously to conduct the selective hydrogenation in the gas phase of acetylenic hydrocarbons containing 2 or 3 carbon atoms (acetylene or propyne) into the corresponding ethylenic hydrocarbons (ethylene or propylene) by using a catalyst in the form of pellets or extruded articles containing palladium; at least one metal of group IB of the periodic table, at least one alkali or alkaline-earth metal, and alumina, in which a proportion of at least 80% of the palladium and a proportion of at least 80% of the metal of group IB are present in a volume at the periphery of the catalyst delimited by a spherical or cylindrical surface with a radius  $r_1$  corresponding to a mean radius of the pellets over the extruded articles of catalyst and a spherical or cylindrical surface with a radius  $r_2$  equal to at least  $0.8r_1$ .

In the case of catalysts in the form of pellets or extruded articles,  $r_1$  and  $r_2$  can be represented as follows:



More particularly, the palladium content is 0.01-0.5 wt% of the catalyst, preferably 0.025-0.05 wt%. The group IB element is usually silver, at a content of 0.001-0.02 wt%. Advantageously,



the ratio by weight of silver:palladium is 0.05-0.04, and preferably 0.05-0.25.

The content of alkali metal or alkaline-earth metal of the catalyst is chosen so that the atomic ratio of alkali or alkaline-earth metal over palladium is 2-20, preferably 4-15. This content is preferably 0.05-0.2 wt% of the catalyst.

As alkali metal, it is preferred to use sodium or potassium.

The support used is an alumina and preferably an  $\alpha$ -alumina. Routinely, it is used in the form of pellets having in general diameters of 2-4 mm. The characteristics of the alumina used are generally as follows: a specific surface area of 5-150 m<sup>2</sup>/g; a pore volume of 0.3-0.95 cm<sup>3</sup>/g and a pore diameter of more than 100 Å. These different characteristics are determined by the analytical techniques known to a person skilled in the art.

The palladium can be introduced according to the techniques which are known to a person skilled in the art and which allow the obtention of a distribution of the palladium on the surface of the supported pellets which corresponds to the criteria described above. The proper distribution of the palladium can be verified using the standard techniques, for example, the Castaing microprobe. The palladium can be introduced, for example, by techniques for the impregnation of an aqueous or organic solution of a precursor of palladium. This precursor can be, for example, a mineral compound such as palladium chloride, palladium nitrate, tetraamminepalladium dihydroxide, tetraamminepalladium chloride, or an organometallic compound, such as, for example, palladium bis- $\pi$ -allyl, or palladium bisacetylacetonate.

The group IB element, particularly silver, is introduced in such a manner that it remains concentrated at the periphery of the pellets of the support. The analysis of the silver content

after controlled abrasion of the catalyst pellets ensures a proper distribution of the silver in the catalyst pellets. The precursor generally used is silver nitrate. Silver acetate, silver citrate, silver chloride, and silver carbonate can also be used, for example.

The alkali or alkaline-earth metal is introduced according to techniques known to a person skilled in the art. The precursors generally used are the nitrates, acetates, chlorides, carbonates, and hydroxides.

The three elements can be introduced from a common solution of three precursors or from separate solutions containing one or two elements. In the latter case, drying, calcining, or reduction treatments at temperatures of 120-900°C can optionally be conducted between two consecutive steps of impregnation.

When the palladium and the group IB element are introduced from different solutions, the preparatory techniques which can be used are, for example, those described in US-A-4,533,779, which uses silver chloride as precursor, or in US-A-4,504,593, which uses silver citrate as precursor.

The catalyst so obtained is generally dried at temperatures between room temperature and 150°C. The catalyst so dried can be used as it is or, most frequently, it is preferred to calcine it in order to decompose the metallic precursors and/or to reduce it before use. The calcining is generally conducted by treating said catalyst under a flow of air at a temperature of 400-900°C. The reduction can be conducted by a treatment of the catalyst with a gas containing hydrogen at a temperature between room temperature and 500°C.

The invention also concerns a hydrogenation method which can be defined in a general manner by the fact that it consists of

the passage into the gas phase of a charge containing notably at least one acetylenic hydrocarbon containing 2 or 3 carbon atoms (acetylene or propyne) in the presence of hydrogen on a catalyst as described above.

This method applies more particularly to the hydrogenation of the acetylene present in a gas which in addition contains ethylene. In order to approximate the reaction conditions which allow the complete elimination of the ethylene, the molar ratio of hydrogen to acetylene is generally 1-2, the temperature of the reaction is generally 25-100°C, and the pressure is generally 1-5 MPa. The flow rate of charge expressed in liters of gaseous charge per liter of catalyst and per hour is generally between 1,000 and 10,000 h<sup>-1</sup>.

During use, the catalyst is deactivated because of a deposit of hydrocarbon compounds, which gradually cover the active phase. When the performances of the catalyst are considered to be insufficient, the catalyst can be regenerated. The regeneration of the catalyst is conducted by the controlled combustion of the hydrocarbon species present on it. This combustion is conducted under conditions known to a person skilled in the art, in general by gradually heating the catalyst in the presence of an oxygen-containing gas at a temperature of 350-500°C.

The nonlimiting examples that follow illustrate the invention. Examples 3 and 4 are given for comparison.

Example 1: Preparation of catalyst A (according to the invention)

A catalyst according to the invention (Catalyst A) is prepared by the impregnation of 100 g of a support based on  $\alpha$ -alumina with 60 mL of a solution of nitric acid, palladium

nitrate, and sodium nitrate. The support used is in the form of pellets having a diameter of 2-4 mm and a specific surface area of  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  and a pore volume of  $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ . After the impregnation, the catalyst is dried at  $120^\circ\text{C}$  and calcined under an air flow at  $750^\circ\text{C}$ . The catalyst A so obtained contains 0.05 wt% palladium, 0.005 wt% silver, and 0.05 wt% sodium. The mean distribution of the metallic elements in the catalyst grains is represented in Figure 1.

In the diagram, the radii are plotted on the abscissas in micrometers; on the ordinates, on the left, the local concentrations by weight of palladium are represented by  $(\square)$ , and on the right, the local concentration by weight of silver, in the form of histograms.

These analyses show that 84% of the silver is concentrated in a volume delimited by a sphere having a radius of  $r_1$  of 1.5 mm and a sphere having a radius of  $r_2$  of 1.39 mm. The ratio  $r_2:r_1$  is thus equal to 0.93 and thus clearly greater than 0.8. With regard to the palladium, 94% of the palladium is concentrated in a volume delimited by a sphere with a radius  $r_1$  of 1.5 mm and a sphere with a radius  $r_2$  of 1.2 mm. The ratio  $r_2:r_1$  is here equal to 0.8. The distribution of the elements in the catalyst grain is thus indeed in conformity with the invention.

#### Example 2: Preparation of catalyst B (according to the invention)

A catalyst according to the invention (Catalyst B) is prepared by the impregnation of 100 g of a support based on  $\alpha$ -alumina with 60 mL of a solution of nitric acid, palladium nitrate, silver nitrate, and sodium nitrate. The support used is in the form of pellets having a diameter of 2-4 mm and a specific

surface area of 10 m<sup>2</sup>/g and a pore volume of 0.6 cm<sup>3</sup>/g. After the impregnation, the catalyst is dried at 120°C and calcined under an air flow at 750°C. The catalyst B so obtained contains 0.05 wt% palladium, 0.010 wt% silver, and 0.05 wt% sodium. The mean distribution of the elements in the catalyst grains is in conformity with the invention.

Example 3: Preparation of catalyst C (comparative)

A catalyst C is prepared according to the same procedure as in Example 1, except that an impregnation solution is used which contains nitric acid, palladium nitrate and sodium nitrate. The catalyst C so obtained contains 0.05 wt% palladium and 0.05 wt% sodium. The analysis by Castaing microprobe of the catalysts A and C does not reveal any significant differences in the distribution of the palladium between these two samples.

Example 4: Preparation of catalyst D (comparative)

Catalyst D is prepared by immersing, at room temperature, 100 g of support in 120 mL of an aqueous solution of silver nitrate containing 8 mg of silver. The catalyst is stirred for a few minutes. The supernatant solution is then eliminated. The catalyst is dried at 120°C and calcined at 500°C. 60 mL of a solution of nitric acid, palladium nitrate, and sodium nitrate are then used to impregnate the surface of this catalyst. After the impregnation, the catalyst is dried at 120°C and calcined under an air flow at 750°C. The catalyst D so obtained contains 0.05 wt% palladium, 0.005 wt% silver, and 0.005 wt% sodium. The analysis by Castaing microprobe of the catalysts A and D does not

reveal any significant differences in the distribution of the palladium in these two samples. Moreover, the analysis of the silver content after the controlled abrasion of the catalyst pellets does not allow the identification of any difference in the concentration of silver in the catalyst pellets.

Example 5: Preparation of catalyst E (according to the invention)

A catalyst according to the invention (Catalyst E) is prepared by the impregnation of 100 g of a support based on  $\alpha$ -alumina with 60 mL of a solution of nitric acid, palladium nitrate, silver nitrate, and sodium nitrate. The support used is in the form of pellets having a diameter of 2-4 mm, a specific surface of  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  and a pore volume of  $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ . After the impregnation, the catalyst is dried at  $120^\circ\text{C}$  and calcined under an air flow at  $750^\circ\text{C}$ . The catalyst E so obtained contains 0.05 wt% palladium, 0.020 wt% silver, and 0.05 wt% sodium. The average distribution of the elements in the grains of catalysts is in conformity with the invention.

Example 6: Preparation of catalyst F (according to the invention)

A catalyst according to the invention (Catalyst F) is prepared by the impregnation of 100 g of a support based on  $\alpha$ -alumina with 60 mL of a solution of nitric acid, palladium nitrate, silver nitrate, and sodium nitrate. The support used is in the form of pellets having a diameter of 2-4 mm and a specific surface area of  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  and a pore volume of  $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ . After the impregnation, the catalyst is dried at  $120^\circ\text{C}$  and calcined under an air flow at  $750^\circ\text{C}$ . The catalyst F so obtained contains

0.05 wt% palladium, 0.010 wt% silver, and 0.1 wt% sodium. The mean distribution of the elements in the catalyst grains is in conformity with the invention.

Example 7: Comparison of the hydrogenation properties of the different catalysts

The catalytic tests are conducted with catalysts A, B, C, D, E and F to determine their selectivity and their stability during the hydrogenation of the acetylene contained in a charge containing 98 wt% ethylene and 2 wt% acetylene.

15 mL of the catalyst tested are first placed in a vertical steel reactor. This reactor is then placed in an oven, which allows the control of a temperature. In the first step, the catalyst is reduced under a hydrogen flow at 150°C for 2 h at atmospheric pressure. The temperature is then regulated to 50°C, the flow rate of hydrogen is set at 1.5 L/h<sup>-1</sup>, and the pressure, at 2.5 MPa. The charge, consisting of 98 wt% ethylene and 2 wt% acetylene is then injected with a volume flow rate corresponding to a space rate of 3,300 h<sup>-1</sup>. The analysis of the gaseous effluent at the output of the reactor is conducted by gas chromatography. Under these conditions, the stability of the catalyst is defined as the time starting at which the acetylene is detected at the output of the reactor. The selectivity of the catalyst corresponds to the ethylene content of the charge after the total elimination of the acetylene. The results obtained are reported in Table I.

Table I. Comparison of the performances of the catalysts A, B, C, D, E and F for the hydrogenation of the acetylene

Catalysts	Stability of the catalysts (h)	Selectivity of the catalysts (%)
Catalyst A (according to the invention)	105	98.2
Catalyst B (according to the invention)	120	98.3
Catalyst C (comparative)	65	98.3
Catalyst D (comparative)	66	98.2
Catalyst E (according to the invention)	101	98.3
Catalyst F (according to the invention)	121	98.7

These results clearly show that the catalysts according to the invention (catalysts A, B, E or F) present catalytic performances (stability and selectivity) that are superior to those of the monometallic catalysts (catalyst C) or those of the catalysts in which the silver is distributed uniformly in the catalyst pellets (catalyst D).

Example 6 [sic; 8]: Regeneration of a catalyst according to the invention

After the use of catalyst A for 120 h under the conditions of the Example 7, catalyst A is regenerated. In this regeneration



procedure, the catalyst is heated at 200°C under nitrogen, and then it is treated under a flow of diluted air at a temperature of 200-500°C to burn the hydrocarbon compounds present on the catalyst.

After the regeneration, the performance of the regenerated catalyst A is evaluated under the conditions of Example 7. The performance of such a regenerated system is reported in Table II below.

Table II

Catalysts	Stability of the catalysts (h)	Selectivity of the catalysts (%)
Catalyst A (according to the invention)	105	98.5
Catalyst A Regenerated	104	98.7

These results show that, taking into account the experimental error, the performance of the regenerated catalyst A in the hydrogenation of acetylene is the same as those of fresh catalyst.

#### Claims

1. Catalyst, notably for the selective hydrogenation of acetylenic hydrocarbons in the gas phase, comprising a support made of alumina in the form of pellets or extruded articles, palladium, at least one metal of group IB of the periodic table and at least one alkali or alkaline-earth metal, characterized in

that a proportion of at least 80% of the palladium and a proportion of at least 80% of the metal of group IB are present in a volume at the periphery of the catalyst delimited by a spherical or cylindrical surface with a radius  $r_1$  corresponding to the mean radius of the pellets or extruded articles of catalyst and a spherical or cylindrical surface with a radius of  $r_2$  equal to at least  $0.8r_1$ .

2. Catalyst according to Claim 1, characterized in that the alumina has a specific surface area of 5-150 m<sup>2</sup>/g.

3. Catalyst according to Claim 1 or 2, characterized in that the alumina has a specific surface area of 5-60 m<sup>2</sup>/g.

4. Catalyst according to one of Claims 1 to 3, characterized in that its palladium content is 0.01-0.5 wt%.

5. Catalyst according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the content of group IB element is 0.001-0.02 wt%.

6. Catalyst according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the group IB element is silver.

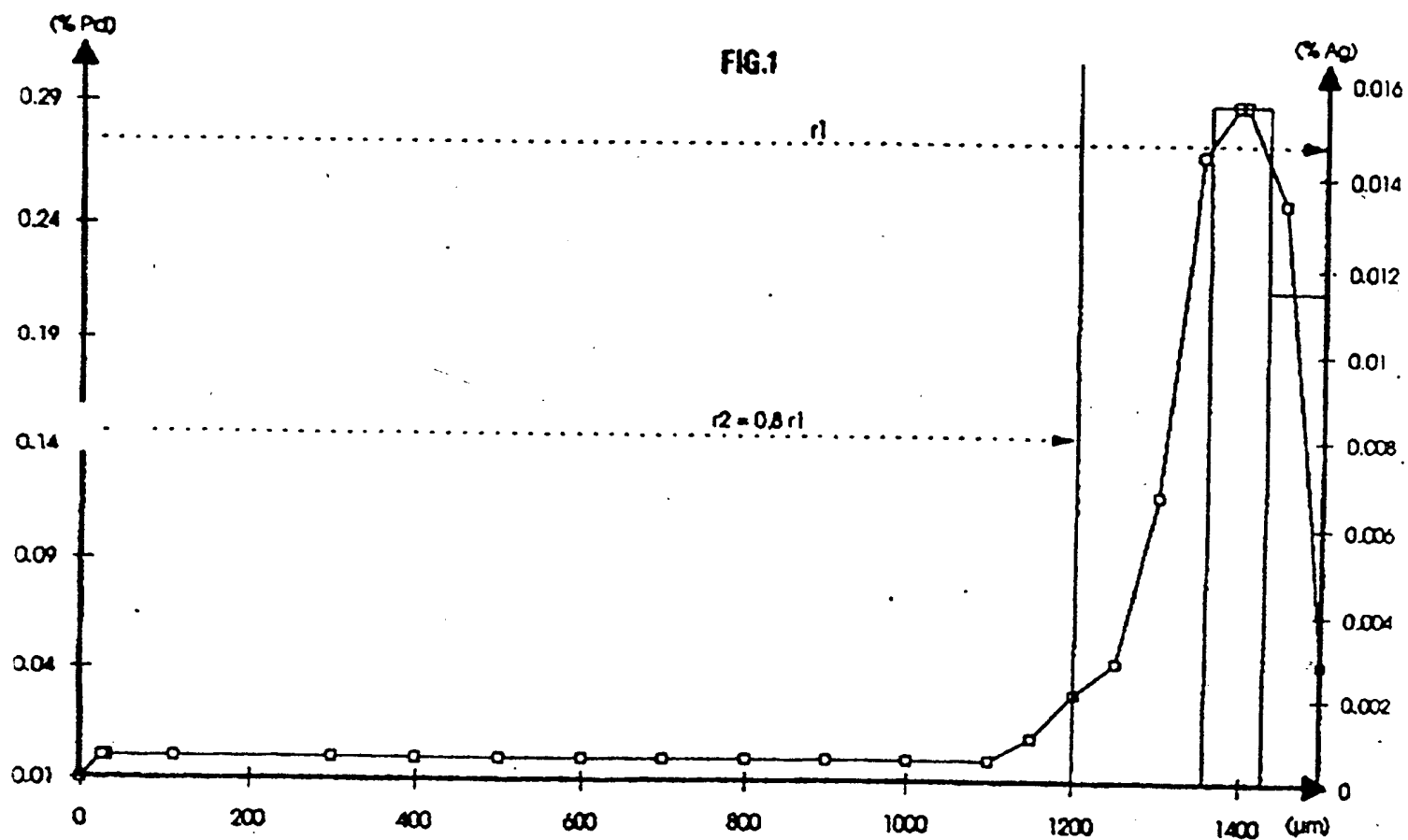
7. Catalyst according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the content of alkali or alkaline-earth metal is 0.05-0.2 wt%.

8. Catalyst according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the weight ratio of group IB metal to palladium is 0.05-0.4.

9. Catalyst according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the atomic ratio of alkali or alkaline-earth metal to palladium is 2-20.

10. Method for the selective hydrogenation in the gas phase of at least one acetylenic hydrocarbon containing 2 or 3 carbon atoms into the corresponding ethylenic hydrocarbon, characterized in that a charge in the gas phase, comprising at least an

acetylenic hydrocarbon with 2 or 3 carbon atoms, is passed over a catalyst according to one of Claims 1 to 5 in the presence of hydrogen.



# EUROPEAN SEARCH REPORT

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int Cl <sup>6</sup> )
X	US-A-3 651 167 (ROSSET ARMAND J DE) March 21, 1972 * column 2, line 41 - line 63 * * column 3, line 53 - column 4, line 60 * * column 5, line 7 - line 55 * * Claims *		
A	EP-A-0 314 020 (SUED CHEMIE AG) May 3, 1989 * page 3, line 54 - page 4, line 42 * * Claims *		
D,A	EP-A-0 064 301 (PHILLIPS PETROLEUM CO) November 10, 1982 * page 2, line 5 - line 18 * * Claims; Example I *		
A	EP-A-0 519 435 (HOECHST AG) December 23, 1992		
D,A	EP-A-0 124 744 (ERDOELCHEMIE GMBH) November 14, 1984		
The present search report has been drawn up for all claims.			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int Cl <sup>6</sup> ) B01J C07C
Place of search		Date of completion of the search March 6, 1995	Examiner Lo Conte, C
<b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b> X: Particularly relevant if taken alone. Y: Particularly relevant if combined with another document of the same category. A: Technological background. O: Non-written disclosure. P: Intermediate document T: Theory or principle underlying the invention. E: Earlier patent document, but published on, or after the filing date. D: Document cited in the application. L: Document cited for other reasons. ..... &: Member of the same patent family, corresponding document			

⑫ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :

2 720 956

(à utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

⑥① N° d'enregistrement national :

94 07046

⑥① Int. Cl. : B 01 J 23/54, C 07 C 11/02, 5/09

⑫

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑥② Date de dépôt : 09.08.94.

⑥③ Priorité :

⑥④ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 16.12.95 Bulletin 95/50.

⑥⑤ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE  
— FR.

⑦② Inventeur(s) : Nguyen Thanh Canh, Didillon Blaise,  
Barraza Patrick et Cameron Charles.

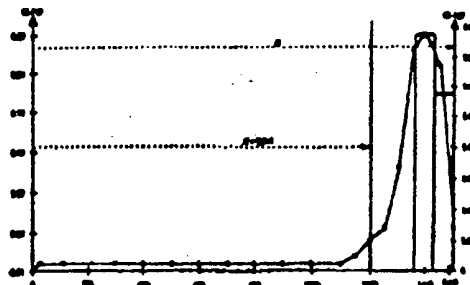
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire :

⑥④ Catalyseur d'hydrogénation contenant du palladium, au moins un élément du groupe IB et au moins un métal alcalin et procédé d'hydrogénation catalytique utilisant ce catalyseur.

⑥⑦ On décrit un catalyseur supporté utilisable notamment dans l'hydrogénation en phase gazeuse de composés acétyléniques de 2 ou 3 atomes de carbone en les composés éthyléniques correspondants. Le catalyseur comprend du palladium, au moins un élément du groupe IB, au moins un métal alcalin et de l'amine et est caractérisé en ce qu'une proportion d'au moins 90 % du palladium et une proportion d'au moins 90 % de l'élément du groupe IB sont présentes dans un volume à la périphérie du catalyseur défini entre une surface sphérique ou cylindrique de rayon  $r$ , correspondant au rayon moyen des billes ou des extrudés de catalyseur et une surface sphérique ou cylindrique de rayon  $r$ , au moins égal à  $0,8 r$ .

On décrit également le procédé d'hydrogénation sélective en phase gazeuse des hydrocarbures acétyléniques de 2 ou 3 atomes de carbone utilisant ces catalyseurs.



FR 2 720 956 - A1



THE BRITISH LIBRARY

15 DEC 1995

SCIENCE REFERENCE AND  
INFORMATION SERVICE

L'invention concerne un nouveau catalyseur supporté utilisable notamment dans l'hydrogénation sélective en phase gazeuse des hydrocarbures acétyléniques de 2 ou 3 atomes de carbone en les hydrocarbures éthyléniques correspondants. Elle concerne plus  
5 particulièrement un catalyseur régénérable pour l'hydrogénation sélective de composés acétyléniques tels que l'acétylène ou le propyne, respectivement en éthylène ou en propylène en phase gazeuse.

L'éthylène est un monomère utilisé pour la préparation d'un grand  
10 nombre de polymères. Il est généralement obtenu par des procédés de pyrolyse ou de vapocraquage d'hydrocarbures. L'éthylène ainsi produit contient de faibles quantités d'acétylène (généralement inférieures à 3 %) qu'il est nécessaire d'éliminer avant utilisation. Les teneurs en acétylène dans l'éthylène généralement tolérées pour son utilisation pour la  
15 fabrication de polymères sont généralement inférieures à 10 ppm et le plus souvent inférieures à 5 ppm.

Une des techniques utilisées pour éliminer l'acétylène dans l'éthylène est de l'hydrogéner sélectivement en éthylène en présence d'un  
20 catalyseur à base de palladium supporté sur un support réfractaire tel que l'alumine. Le problème généralement rencontré avec les catalyseurs monométalliques (constitués uniquement de palladium supporté sur alumine) est que, lorsque les conditions opératoires sont amenées pour permettre l'élimination totale de l'acétylène, une partie de l'éthylène est  
25 aussi convertie en éthane. De plus, ces catalyseurs monométalliques présentent généralement des stabilités relativement faibles du fait de la formation importante d'oligomères qui recouvrent progressivement la surface du catalyseur dans les conditions réactionnelles. Ce dépôt hydrocarboné peut certes être éliminé par des procédés d'oxydation  
30 ménagée, mais il est avantageux, dans un procédé industriel, d'avoir une durée de fonctionnement du catalyseur entre deux régénérations la plus importante possible.

Pour améliorer les propriétés des catalyseurs, l'ajout au palladium de promoteurs a depuis longtemps été décrit. Ces ajouts peuvent être par exemple l'argent (brevet US-A-2 802 889), le fer et l'argent (brevet US-A-3 243 387).

Ces promoteurs peuvent également être choisis parmi les métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que le lithium (brevet US-A-3 325 556), le potassium (demande EP-A-124 744) ou le calcium (brevet US-A-4 329 530).

Que ce soit pour les catalyseurs monométalliques (catalyseurs à base de palladium uniquement) ou les catalyseurs promus (catalyseurs comprenant du palladium et au moins un autre élément), il est connu par l'homme du métier que lorsque le palladium est concentré à la surface des billes dudit catalyseur, ses performances catalytiques sont nettement supérieures à celles d'un catalyseur de formule identique pour lequel le palladium est réparti de façon homogène dans les billes de catalyseur. Par exemple dans le cas de l'utilisation des formules bimétalliques palladium-argent, il a été découvert que lorsque le palladium était situé à la périphérie des billes du catalyseur et que l'argent y était réparti de façon homogène, ceci conférait audit catalyseur de meilleures propriétés (brevet US-A-4 404 124), notamment la formation moins importante d'éthane et de produits d'oligomérisation.

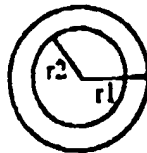
On connaît par ailleurs la demande de brevet Japonais JP-A-04 108 540 qui décrit des catalyseurs d'hydrogénation sélective en phase liquide du butadiène-1, 3, dans lesquels de l'argent est précipité et supporté à la surface du palladium. Dans ces catalyseurs, le support consiste en de l'alumine de surface spécifique relativement élevée et le rapport pondéral Ag/Pd est de 0,3 à 5,0, de préférence de 0,5 à 3,0.

On a maintenant découvert de façon surprenante qu'il était possible de réaliser avantageusement l'hydrogénation sélective en phase gazeuse des hydrocarbures acétyléniques de 2 ou 3 atomes de carbones (acétylène ou propyne) en les hydrocarbures éthyléniques correspondants (éthylène



ou propylène) en utilisant un catalyseur sous forme de billes ou d'extrudés contenant du palladium; au moins un métal du groupe IB de la classification périodique, au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux et de l'alumine, dans lequel une proportion d'au moins 80 % du palladium et une proportion d'au moins 80 % du métal du groupe IB sont présentes dans un volume à la périphérie du catalyseur délimité par une surface sphérique ou cylindrique de rayon  $r_1$  correspondant au rayon moyen des billes ou des extrudés de catalyseur et une surface sphérique ou cylindrique de rayon  $r_2$  au moins égal à  $0,8 r_1$ .

Dans le cas de catalyseurs sous forme de billes ou d'extrudés,  $r_1$  et  $r_2$  peuvent être représentés comme suit :



Plus particulièrement, la teneur en palladium est comprise entre 0,01 et 0,5 % en poids du catalyseur, de préférence entre 0,025 et 0,05 % en poids. L'élément du groupe IB est le plus souvent l'argent, sous une teneur comprise entre 0,001 et 0,02 % en poids. De façon avantageuse, le rapport pondéral argent/palladium est compris entre 0,05 et 0,4 et de préférence entre 0,05 et 0,25.

La teneur en métal alcalin ou alcalino-terreux du catalyseur est choisie pour avoir un rapport atomique métal alcalin ou alcalino-terreux sur palladium compris entre 2 et 20 et de préférence entre 4 et 15. Cette teneur est de préférence comprise entre 0,05 et 0,2 % en poids du catalyseur.

A titre de métal alcalin, on met en jeu de préférence le sodium ou le potassium.

Le support utilisé est une alumine et de préférence une alumine alpha. D'une façon courante, il est utilisé sous la forme de billes de

5 diamètres généralement compris entre 2 et 4 mm. Les caractéristiques de l'alumine utilisée sont généralement les suivantes : une surface spécifique comprise entre 5 et 150 m<sup>2</sup>/g ; un volume poreux de 0,3 à 0,95 cm<sup>3</sup>/g et un diamètre de pores supérieur à 100 Å. Ces différentes caractéristiques sont déterminées par les techniques d'analyse connues par l'homme du métier.

10 Le palladium peut être introduit selon les techniques connues par l'homme du métier permettant d'obtenir une répartition du palladium à la surface des billes de support, qui correspond aux critères décrits plus haut. La bonne répartition du palladium peut être vérifiée par les techniques classiques telles que par exemple la microsonde de Castaing. Le palladium peut par exemple être introduit par des techniques d'imprégnation de solution aqueuse ou organique d'un précurseur de palladium. Ce précurseur peut par exemple être un composé minéral tel  
15 que le chlorure de palladium, le nitrate de palladium, le palladium tétrammine dihydroxyde, le chlorure de palladium tétrammine, ou un composé organométallique, tel que par exemple le palladium bis  $\alpha$ -allyl, ou le palladium bis acétylacétonate.

20 L'élément du groupe IB, en particulier l'argent, est introduit de telle sorte qu'il reste concentré à la périphérie des billes du support. L'analyse de la teneur en argent après abrasion contrôlée des billes de catalyseur permet de s'assurer de la bonne répartition de l'argent dans les billes de catalyseur. Le précurseur généralement utilisé est le nitrate d'argent.  
25 L'acétate d'argent, le citrate d'argent, le chlorure d'argent, le carbonate d'argent peuvent par exemple aussi être utilisés.

30 Le métal alcalin ou alcalino-terreux est introduit selon les techniques connues par l'homme du métier. Les précurseurs généralement utilisés sont les nitrates, les acétates, les chlorures les carbonates, les hydroxydes.

35 Les trois éléments peuvent être introduits à partir d'une solution commune de trois précurseurs ou à partir de solutions séparées contenant un seul ou deux éléments. Dans ce dernier cas, des traitements de

séchage, de calcination ou de réduction à des températures comprises entre 120 °C et 900 °C peuvent éventuellement être réalisées entre deux étapes d'imprégnation consécutives.

5 Lorsque le palladium et l'élément du groupe IB sont introduits à partir de solutions différentes, les techniques de préparation qui peuvent être employées sont par exemple celles décrites dans le brevet  
US-A-4 533 779, qui utilise le chlorure d'argent comme précurseur ou dans le brevet US-A-4 504 593, qui utilise le citrate d'argent comme précurseur.

10 Le catalyseur ainsi obtenu est généralement séché à des températures comprises entre la température ambiante et 150 °C. Le catalyseur ainsi séché peut être utilisé tel que ou, le plus souvent, il est de préférence calciné afin de décomposer les précurseurs métalliques et/ou  
15 réduit avant utilisation. La calcination est généralement réalisée en traitant ledit catalyseur sous flux d'air à une température comprise entre 400 °C et 900 °C. La réduction peut être réalisée par traitement du catalyseur par un gaz contenant de l'hydrogène à une température comprise entre la température ambiante et 500 °C.

20 L'invention concerne aussi un procédé d'hydrogénation qui peut être défini d'une manière générale par le fait qu'il comprend le passage en phase gazeuse d'une charge contenant notamment au moins un hydrocarbure acétylénique de 2 ou 3 atomes de carbone (acétylène ou  
25 propyne) en présence d'hydrogène sur un catalyseur tel que décrit précédemment.

30 Ce procédé s'applique plus particulièrement à l'hydrogénation de l'acétylène présent dans un gaz contenant en outre de l'éthylène. Afin de s'approcher des conditions réactionnelles qui permettent d'éliminer totalement l'acétylène, le rapport molaire hydrogène sur acétylène est généralement compris entre 1 et 2, la température de la réaction est généralement comprise entre 25 °C et 100 °C, la pression est généralement comprise entre 1 et 5 MPa. Le débit de charge exprimé en

litre de charge gazeuse par litre de catalyseur et par heure est généralement compris entre 1000 et 10 000 h<sup>-1</sup>.

5 Au cours de l'utilisation, le catalyseur se désactive du fait d'un dépôt de composés hydrocarbonés recouvrant progressivement la phase active. Lorsque les performances du catalyseur sont jugées insuffisantes, le catalyseur peut être régénéré. La régénération du catalyseur est réalisée par combustion contrôlée des espèces hydrocarbonées présentes sur celui-ci. Cette combustion est réalisée dans les conditions connues de  
10 l'homme du métier, généralement en chauffant progressivement le catalyseur en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350 et 500 °C.

15 Les exemples non limitatifs qui suivent illustrent l'invention. Les exemples 3 et 4 sont donnés à titre de comparaison.

#### EXEMPLE 1 : Préparation du catalyseur A (selon l'invention)

20 Un catalyseur selon l'invention (Catalyseur A) est préparé par imprégnation de 100 g d'un support à base d'alumine alpha par 60 ml d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium et de nitrate de sodium. Le support utilisé se présente sous forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre ayant une surface spécifique de 10 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux de 0,6 cm<sup>3</sup>/g. Après imprégnation, le catalyseur est séché à 120 °C et calciné  
25 sous air à 750 °C. Le catalyseur A ainsi obtenu contient en poids 0,05 % de palladium, 0,005 % d'argent et 0,05 % de sodium. La répartition moyenne des éléments métalliques dans les grains de catalyseur, est représentée figure 1.

30 Sur le diagramme, on a porté en abscisses les rayons en micromètres et en ordonnées, à gauche les concentrations pondérales locales en palladium représentées par des (□) et à droite, la concentration pondérale locale en argent, sous forme d'histogramme.

5 Ces analyses montrent que 84 % de l'argent est concentré dans un volume délimité par une sphère de rayon  $r_1$  de 1,5 mm et une sphère de rayon  $r_2$  de 1,39 mm. Le rapport  $r_2/r_1$  est donc égal à 0,93 et donc bien supérieur à 0,8. En ce qui concerne le palladium, 94 % du palladium est concentré dans un volume délimité par une sphère de rayon  $r_1$  de 1,5 mm et une sphère de rayon  $r_2$  de 1,2 mm. Le rapport  $r_2/r_1$  est ici égal à 0,8. La répartition des éléments dans le grain de catalyseur est donc bien conforme à l'invention.

**EXEMPLE 2 : Préparation du catalyseur B (selon l'invention)**

Un catalyseur selon l'invention (Catalyseur B) est préparé par  
5 imprégnation de 100 g d'un support à base d'alumine alpha par 60 ml  
d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium, de nitrate d'argent  
et de nitrate de sodium. Le support utilisé se présente sous forme de billes  
de 2 à 4 mm de diamètre ayant une surface spécifique de 10 m<sup>2</sup>/g et un  
volume poreux de 0,6 cm<sup>3</sup>/g. Après imprégnation, le catalyseur est séché à  
10 120°C et calciné sous air à 750°C. Le catalyseur B ainsi obtenu contient en  
poids 0,05 % de palladium, 0,010 % d'argent et 0,05 % de sodium. La  
répartition moyenne des éléments dans les grains de catalyseurs est  
conforme à l'invention.

**15 EXEMPLE 3 : Préparation du catalyseur C (comparatif)**

Un catalyseur C est préparé selon la même procédure que dans  
l'exemple 1, mais en utilisant une solution d'imprégnation contenant de  
l'acide nitrique, du nitrate de palladium et du nitrate de sodium. Le  
20 catalyseur C ainsi obtenu contient en poids 0,05 % de palladium et 0,05 %  
de sodium. L'analyse par microsonde de Castaing des catalyseurs A et C  
ne permet pas de mettre en évidence des différences significatives de  
répartition du palladium entre ces deux échantillons.

**25 EXEMPLE 4 : Préparation du catalyseur D (Comparatif)**

Un catalyseur D est préparé en immergeant à température ambiante  
100 g de support dans 120 ml d'une solution aqueuse de nitrate d'argent  
contenant 8 mg d'argent. Le catalyseur est laissé quelques minutes sous  
30 agitation. La solution surnageante est alors éliminée. Le catalyseur est  
alors séché à 120°C et calciné à 500°C. Sur ce catalyseur, on imprègne  
alors 60 ml d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium et de  
nitrate de sodium. Après imprégnation, le catalyseur est séché à 120°C et  
calciné sous air à 750°C. Le catalyseur D ainsi obtenu contient en poids  
35 0,05 % de palladium, 0,005 % d'argent et 0,005 % de sodium. L'analyse

par microsonde de Castaing des catalyseurs A et D ne permet pas de mettre en évidence des différences significatives de répartition du palladium dans ces deux échantillons. Par ailleurs, l'analyse de la teneur en argent après abrasion contrôlée des billes de catalyseur, ne permet pas d'identifier de différence de concentration en argent dans les billes de catalyseur.

#### EXEMPLE 5 : Préparation du catalyseur E (selon l'invention)

Un catalyseur selon l'invention (Catalyseur E) est préparé par imprégnation de 100 g d'un support à base d'alumine alpha par 60 ml d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium, de nitrate d'argent et de nitrate de sodium. Le support utilisé se présente sous forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre ayant une surface spécifique de 10 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux de 0,6 cm<sup>3</sup>/g. Après imprégnation le catalyseur est séché à 120°C et calciné sous air à 750°C. Le catalyseur E ainsi obtenu contient en poids 0,05 % de palladium, 0,020 % d'argent et 0,05 % de sodium. La répartition moyenne des éléments dans les grains de catalyseurs est conforme à l'invention.

#### EXEMPLE 6 : Préparation du catalyseur F (selon l'invention)

Un catalyseur selon l'invention (Catalyseur F) est préparé par imprégnation de 100 g d'un support à base d'alumine alpha par 60 ml d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium, de nitrate d'argent et de nitrate de sodium. Le support utilisé se présente sous forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre ayant une surface spécifique de 10 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux de 0,6 cm<sup>3</sup>/g. Après imprégnation le catalyseur est séché à 120°C et calciné sous air à 750°C. Le catalyseur F ainsi obtenu contient en poids 0,05 % de palladium, 0,010 % d'argent et 0,1 % de sodium. La répartition moyenne des éléments dans les grains de catalyseurs est conforme à l'invention.

2720956

10

### EXEMPLE 7 : Comparaison des propriétés hydrogénantes des différents catalyseurs

5 Les tests catalytiques sont réalisés sur les catalyseurs A, B, C, D, E et F pour déterminer leur sélectivité et leur stabilité lors de l'hydrogénation de l'acétylène contenu dans une charge contenant 98 % en poids d'éthylène et 2 % en poids d'acétylène.

10 15 ml du catalyseur à tester sont d'abord placés dans un réacteur vertical en acier. Ce réacteur est alors placé dans un four permettant de contrôler la température. Dans un premier temps le catalyseur est réduit sous courant d'hydrogène à 150°C pendant 2 heures sous pression atmosphérique. La température est alors portée à 50°C, le débit

15 d'hydrogène à 1,5 l.h<sup>-1</sup> et la pression à 2,5 MPa. La charge, composée de 98 % en poids d'éthylène et de 2 % en poids d'acétylène est alors injectée avec un débit volumique correspondant à une vitesse spatiale de 3300 h<sup>-1</sup>. L'analyse de l'effluent gazeux en sortie de réacteur est réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Dans ces conditions, la stabilité du

20 catalyseur est définie comme étant le temps à partir duquel de l'acétylène est détecté en sortie de réacteur. La sélectivité du catalyseur correspond à la teneur en éthylène de la charge après élimination totale de l'acétylène. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau I.



2720958

11

**Tableau 1. Comparaison des performances des catalyseurs A, B, C, D, E et F pour l'hydrogénation de l'acétylène.**

Catalyseurs	Stabilité des catalyseurs (heures)	Sélectivité des catalyseurs (%)
Catalyseur A (selon l'invention)	105	98,2
Catalyseur B (selon l'invention)	120	98,3
Catalyseur C (comparatif)	65	98,3
Catalyseur D (comparatif)	66	98,2
Catalyseur E (selon l'invention)	101	98,3
Catalyseur F (selon l'invention)	121	98,7

5

Ces résultats montrent clairement que les catalyseurs selon l'invention (catalyseurs A, B, E ou F) présentent des performances catalytiques (stabilité et sélectivité) supérieures à celles des catalyseurs monométalliques (catalyseur C) ou celles de catalyseurs où l'argent est réparti uniformément dans les billes de catalyseur (catalyseur D).

10

#### EXEMPLE 6 : Régénération d'un catalyseur selon l'invention

Après utilisation du catalyseur A pendant 120 heures dans les conditions de l'exemple 7, le catalyseur A est régénéré. Dans cette procédure de régénération le catalyseur est porté à 200 °C sous azote, puis traité sous air dilué à une température comprise entre 200 et 500 °C pour brûler les composés hydrocarbonés présents sur le catalyseur.

15

2720856

12

Après régénération, les performances du catalyseur A régénéré sont évaluées dans les conditions de l'exemple 7. Les performances d'un tel système régénéré sont rapportées dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2 :

5

Catalyseurs	Stabilité des catalyseurs (heures)	Sélectivité des catalyseurs (%)
Catalyseur A (selon l'invention)	105	98,5
Catalyseur A Régénéré	104	98,7

Ces résultats montrent, qu'aux erreurs expérimentales près, le catalyseur A régénéré présente les mêmes performances en hydrogénation de l'acétylène que le catalyseur neuf.

10

2720956

13

## REVENDICATIONS

- 1 - Catalyseur, notamment pour l'hydrogénation sélective des hydrocarbures acétyléniques en phase gazeuse, comprenant un support d'alumine sous forme de billes ou d'extrudés, du palladium, au moins un métal du groupe IB de la classification périodique et au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux, caractérisé en ce que une proportion d'au moins 80 % du palladium et une proportion d'au moins 80 % du métal du groupe IB sont présentes dans un volume à la périphérie du catalyseur délimité par une surface sphérique ou cylindrique de rayon  $r_1$  correspondant au rayon moyen des billes ou des extrudés de catalyseur et une surface sphérique ou cylindrique de rayon  $r_2$  au moins égal à  $0,8 r_1$ .
- 2 - Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alumine a une surface spécifique de 5 à 150 m<sup>2</sup>/g.
- 3 - Catalyseur selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'alumine a une surface spécifique de 5 à 60 m<sup>2</sup>/g.
- 4 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que sa teneur en palladium est de 0,01 à 0,5 % en poids.
- 5 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la teneur en élément du groupe IB est de 0,001 à 0,02 % en poids.
- 6 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'élément du groupe IB est l'argent.
- 7 - Catalyseur selon l'une des revendications de 1 à 6 caractérisé en ce que la teneur en métal alcalin ou alcalino-terreux est de 0,05 % à 0,2 % poids.
- 8 - Catalyseur selon l'une des revendications de 1 à 7 caractérisé en ce que le rapport pondéral métal du groupe IB sur palladium est de 0,05 à 0,4.

**2720956**

14

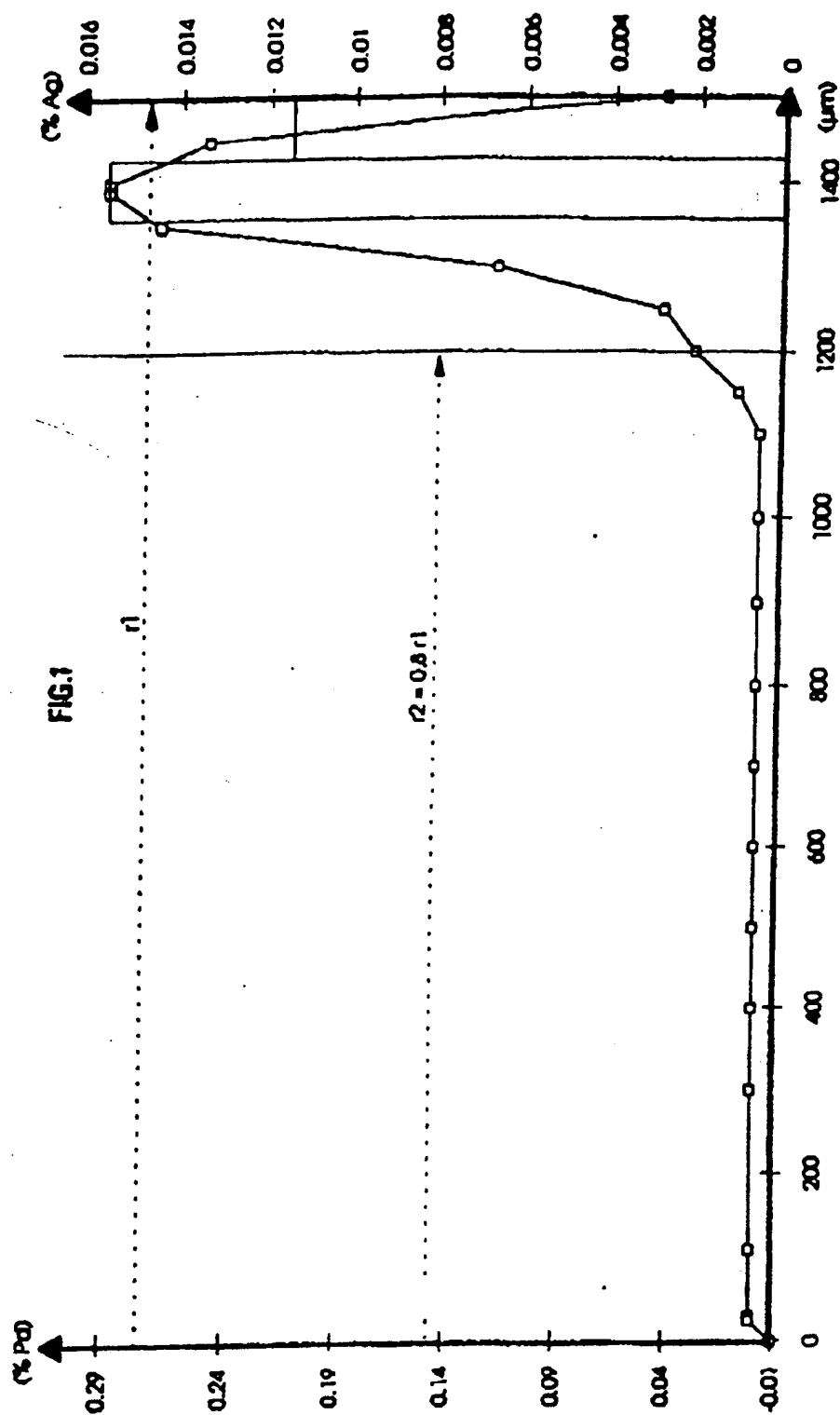
9 - Catalyseur selon l'une des revendication de 1 à 7 caractérisé en ce que le rapport atomique métal alcalin ou alcalino-terreux sur palladium est de 2 à 20.

- 5 10 - Procédé d'hydrogénation sélective en phase gazeuse d'au moins un hydrocarbure acétylénique de 2 ou 3 atomes de carbone en hydrocarbure éthylénique correspondant, caractérisé en ce que l'on fait passer, en présence d'hydrogène, en phase gazeuse une charge comprenant au moins un hydrocarbure acétylénique de 2 ou 3 atomes de carbone sur un
- 10 catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5.

15

2720956

1/1



REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2728956

N° d'enregistrement  
nationalFA 500665  
FR 9407046

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications associées de la demande examinateur
Catégorie	Champs du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-3 651 167 (ROSSET ARMAND J DE) 21 Mars 1972 * colonne 2, ligne 41 - ligne 63 * * colonne 3, ligne 53 - colonne 4, ligne 60 * * colonne 5, ligne 7 - ligne 55 * * revendications *	1-10
A	EP-A-0 314 020 (SUED CHEMIE AG) 3 Mai 1989 * page 3, ligne 54 - page 4, ligne 42 * * revendications *	1-10
D,A	EP-A-0 064 301 (PHILLIPS PETROLEUM CO) 10 Novembre 1982 * page 2, ligne 5 - ligne 18 * * revendications; exemple I *	1,10
A	EP-A-0 519 435 (HOECHST AG) 23 Décembre 1992	
D,A	EP-A-0 124 744 (ERDOELCHEMIE GMBH) 14 Novembre 1984	
		DOMAINE TECHNIQUE RECHERCHES (Int.Cl.8)
		B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche 6 Mars 1995		Examineur Lo Conte, C
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'une revendication de brevet plus technologique générale O : divulgation non écrite P : document prioritaire</p> <p>T : ébauche au principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EXPO FORM 128 (01/95)